

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 8 月 7 日 (07.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/065433 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01L 21/304, B08B 3/08, C11D 1/72

福岡県黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00714

(22) 国際出願日: 2003 年 1 月 27 日 (27.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-18547 2002 年 1 月 28 日 (28.01.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岡田 数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒102-0073 東京都千代田区九段北一丁目 10 番 1 号 九段勸業ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AU, BA, BB, BR, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, OM, PH, PL, RO, SC, SG, TN, TT, UA, US, UZ, VC, VN, YU, ZA.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池本 慎 (IKE-MOTO, Makoto) [JP/JP]; 〒806-0004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP). 河瀬 康弘 (KAWASE, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒806-0004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP). 森永 均 (MORINAGA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒806-0004 福岡県北九州市八

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LIQUID DETERGENT FOR SEMICONDUCTOR DEVICE SUBSTRATE AND METHOD OF CLEANING

(54) 発明の名称: 半導体デバイス用基板の洗浄液および洗浄方法

(57) Abstract: A liquid detergent for semiconductor device substrates which comprises the following ingredients (A), (B), and (C); and a method of cleaning with the detergent. Ingredient (A): an ethylene oxide type surfactant which comprises a hydrocarbon group optionally having a substituent (excluding phenyl) and a polyoxyethylene group, and in which the ratio of the number of carbon atoms in the hydrocarbon group (m) to that of oxyethylene groups in the polyoxyethylene group (n), m/n, is from 1 to 1.5, the number of the carbon atoms (m) is 9 or larger, and the number of the oxyethylene groups (n) is 7 or larger. Ingredient (B): water. Ingredient (C): an alkali or an organic acid. By cleaning with the detergent, fine particles or organic pollutants adherent to a substrate surface are removed without corroding the substrate surface. Thus, the substrate surface is cleaned to a high degree.

[続葉有]



(57) 要約:

少なくとも、以下の成分 (A)、(B) 及び (C) を含有する導体デバイス用基板の洗浄液および当該洗浄液を使用した洗浄方法。

成分 (A) : 置換基 (フェニル基を除く) を有していてもよい炭化水素基とポリオキシエチレン基とを有し、炭化水素基中の炭素数 (m) とポリオキシエチレン基中のオキシエチレン基数 (n) の比率 (m/n) が 1 ~ 1.5 であり、炭素数 (m) が 9 以上、オキシエチレン基数 (n) が 7 以上であるエチレンオキサイド型界面活性剤。

成分 (B) : 水

成分 (C) : アルカリ又は有機酸

上記の洗浄液は、基板表面を腐食することなく、基板表面に付着した微粒子や有機汚染を洗浄により除去し、基板表面を高度に清浄化する。

明 細 書

半導体デバイス用基板の洗浄液および洗浄方法

技術分野

本発明は、半導体デバイス用基板の洗浄液および洗浄方法に関し、金属汚染やパーティクル汚染が問題となる半導体、ガラス、金属、セラミックス、樹脂、磁性体、超伝導体などの基板表面の洗浄に使用される洗浄液に関する。詳しくは、本発明は、高清浄な基板表面が要求される、半導体素子やディスプレイデバイス用などの半導体デバイス用基板を製造する工程における、半導体デバイス用基板表面を洗浄するための洗浄液および洗浄方法に関する。

本発明の洗浄液および洗浄方法は、特に、シリコン等の半導体材料、窒化シリコン、酸化シリコン、ガラス、低誘電率（Low- ϵ ）材料などの絶縁材料、遷移金属または遷移金属化合物などを表面の一部または全面に有する半導体デバイス用基板に於いて、基板表面に付着したシリカ粒子、アルミナ粒子、有機物粒子の様な微小粒子（パーティクル）、レジスト残渣などの有機汚染、金属汚染を除去し、併せて再付着を抑制し、基板表面の荒れや腐食を引き起こすことなく高度に清浄化することが出来る。

背景技術

TFT液晶などのフラットパネルディスプレイ、マイクロプロセッサ、メモリー、CCD等の半導体デバイスの製造工程では、シリコン、酸化シリコン（SiO₂）、ガラス等の基板表面にサブミクロン乃至クォータミクロンの寸法でパターン形成や薄膜形成を行っている。従って、これらの製造の各工程に於いては、当該基板表面の僅かな汚染も除去し、基板表面を高度に清浄化することが極めて重要な課題となっている。汚染の中でも、特に、微小な汚染であるパーティクル汚染および金属汚染は、その全てを除去することが困難である。

しかし、斯かる汚染によって半導体デバイスの電気的特性や歩留まりが低下するため、この様な汚染を次工程に持ち込む前に極力除去する必要がある。そして、この様な汚染の除去には、洗浄液による基板表面の洗浄が一般的に行われている。

近年、半導体デバイスの製造に於いては一層のスループット向上、生産効率化が要求されている。そして、益々微細化・高集積化傾向にある半導体デバイス製造用の基板については、基板表面のパーティクル汚染および金属汚染の除去性のみならず除去後の再付着防止性に優れ、且つ、迅速に基板表面を高度に清浄化し得る洗浄液および洗浄方法が望まれている。

一般に、パーティクル汚染の除去に使用する洗浄液としては、アルカリ性水溶液が有効であることが知られている。半導体デバイス用基板表面の洗浄には、アンモニア水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液などのアルカリ性水溶液が使用されている。また、アンモニア、過酸化水素、水を含む洗浄液（「SC-1洗浄液」又は「APM洗浄液」という。）による洗浄（「SC-1洗浄」又は「APM洗浄」という。）も広く使用されている（W.Kern and D.A.Puotinen: RCA Review, p.187, June (1970)）。

そして、最近では、この様なアルカリ性洗浄液の性能を改善すべく、具体的には半導体デバイス用基板表面のエッチングを抑制し、また、表面荒れを抑制し且つ基板表面の濡れ性も向上させ、そして、パーティクル汚染の除去性を向上させること等を目的として、アルカリ性洗浄液に様々な界面活性剤を添加することが種々提案されている。

例えば、洗浄液による基板表面の荒れを抑制するため、アルカリ性の過酸化水素水溶液に界面活性剤を添加し、基板表面に対する洗浄液の接触角を10度以下にすることが提案されている（特開平5-335294号公報）。また、基板表面への洗浄液の濡れ性を向上させるため、エチレンオキシサイドの付加モル数が3～10であるエチレンオキシサイド付加型非イオン系界面活性剤を添加した過酸化水素含有アルカリ性洗浄液が提案されている（特許第316902

4号公報)。

また、代表的な半導体デバイス基板であるシリコン基板の表面のエッチングを抑制するため、アルカリ性洗浄液に様々な界面活性剤を添加することが提案されている(特開2001-40389号公報)。特に、有機物汚染の除去性能を向上させるために、特定の界面活性剤を含有する半導体デバイス用基板の洗浄に使用する洗浄液が提案されている(特開平11-121418号公報)。汚染除去性向上のため、過酸化水素含有アルカリ性洗浄液にアルキルベンゼンスルホン酸を添加することも提案されている(特開平7-245281号公報)。また、パーティクル除去性向上のため、フルオロアルキルスルホンアミド化合物よりなるフッ素系界面活性剤をAPM洗浄液に添加することも提案されている(特開平5-251416号公報)。

また、半導体デバイス用基板の洗浄に於いては、上記のアルカリ性洗浄液以外に、酸性洗浄液も有用である。一般的に、酸性洗浄液は基板表面の金属汚染除去には有効だが、パーティクル汚染の除去には不向きであることから、パーティクル汚染の除去性向上などを目的として、酸性洗浄液にも様々な界面活性剤を添加することが提案されている。例えば、特定の界面活性剤とフッ化水素酸を使用してシリコンウエーハを洗浄することが提案されている(特開平7-216392号公報)。

また、シリコンウエーハの洗浄に使用するフッ酸水溶液に、界面活性剤およびオゾンを追加することが提案されている(特開平8-69990号公報)。金属配線を表面に有する基板に吸着した金属不純物およびパーティクル汚染の除去のため、分散剤および/または界面活性剤に有機酸化合物を追加することも提案されている(特開2001-7071号公報)。

また、近年、半導体デバイスの微細化・高積層化に伴い、半導体デバイスにおける微小な半導体素子間を繋ぐ、配線(以下、単に「配線」という。)や、半導体素子における電極(以下、単に「電極」という。)に使用する金属材料として、新たに銅(Cu)やタングステン(W)等の新金属材料が導入されつ

つある。具体的には、例えば、配線材料としては、従来から使用されたきたアルミニウム (Al) より抵抗値が低い Cu が採用されつつある。

また、他の新規な材料として、積層構造を有する半導体素子間の層間絶縁膜が挙げられる。この層間絶縁膜としては、従来から使用されている SiO_2 膜よりも、誘電率の低い、有機ポリマー材料や無機ポリマー材料からなる膜を使用した低誘電率膜が採用されつつある。この層間絶縁膜は、半導体デバイスの製造工程中、金属配線がその表面に形成された後に行う基板の洗浄工程（以下、「後工程」ということがある。）の際、配線と共に基板上に露出している。

また、電極には、抵抗値が低く微細加工に有利な電極材料として、タングステンが導入されつつある。電極は、通常、金属配線形成前の基板の洗浄工程（以下、「前工程」ということがある。）の際、基板表面上に露出している。従来、前工程に於いて洗浄する基板表面は全て Si 化合物で構成されていたので、僅かな汚染でも半導体デバイスに影響が出るために、基板表面を高度に清浄化する必要があった。そのため、RCA 洗浄による強力な洗浄が必須であった。

近年は、上述した様な新材料が表面に露出している様な基板をも、高度に洗浄すべく、先述した様々な提案の適応が試みられている。

Al 配線を使用した従来の後工程では、Al 配線が強酸や強アルカリに弱いことや、前工程に比べて金属汚染の影響が低いことから、超純水や有機溶媒による簡単な洗浄のみが行われていた。しかし、Al に代わり Cu を使用すると、以下の様な二つの問題が新たに生じた。

第一に、Cu は Si にとって最も嫌われる汚染物質の一つであり、半導体素子表面の酸化膜 (SiO_2 膜) 中における Cu の拡散速度が速く、その悪影響度は Al を遙かに上回ることが問題となっていた。

第二に、Al と異なり Cu はドライエッチングが出来ない点が問題である。Cu による配線を形成するには、予め (Cu 配線を形成するための) 溝を掘った絶縁膜に Cu めっきを施して配線を形成し、次いで、不要部分を CMP (C

hemical Mechanical Polishing) 等の方法によって削り取る方法、所謂ダマシン法による配線形成をせざるを得ない。

上記のダマシン法による配線形成では大量のCuと、CMPに使用したスラリー中の研磨粒子（酸化アルミニウム粒子などに代表されるパーティクル）が、Cu配線や低誘電率膜表面を汚染してしまうことが問題となる。このような基板表面の汚染は、もはや超純水や有機溶媒による簡単な洗浄では除去できず、深刻な問題となっていた。

上記の様な汚染に対して、強酸や強アルカリによる従来のRCA洗浄を行うと、CuやW等の新金属材料は過酸化水素に対して溶解してしまうという問題が新たに生じていた。そして、更に、低誘電率膜表面は疎水性なので洗浄液の濡れ性が悪く、洗浄液をはじいてしまい、特に、パーティクル汚染の除去を十分に除去し難いという問題がある。

従って、上記の様な新材料を表面に有する基板の洗浄工程では、今後、過酸化水素水を含有する、RCA洗浄液を使用した洗浄が不可能となる等、深刻な問題が生じており、過酸化水素などの薬液に弱い新金属材料を表面に有する基板を洗浄するに当たり、新たな洗浄液の開発が強く望まれている。

これに対し、前述した様に、界面活性剤を含有する洗浄液の開発がなされてきた。しかし、金属汚染除去やパーティクル汚染除去と共に、再付着防止が充分になされ、且つ、下記（１）～（３）に記載の課題を満足する洗浄液は、これ迄になく、基板の表面洗浄に於ける課題となっていた。

（１）室温あるいは加温時に、界面活性剤が洗浄液中に油滴となって析出・白濁することなく、洗浄性能の低下や、基板表面への油滴の残留などを引き起こさないこと。

（２）発泡性が小さく、洗浄装置の動作に悪影響を与えないこと。

（３）界面活性剤が自然環境に悪影響を与えない物質であり、洗浄廃液が適切に処理できること。

例えば、アニオン系界面活性剤は、一般的に曇点が無いので、高い洗浄効果

を期待して洗浄液の温度を高く（例えば80℃以上）して使用することが可能である。しかし、高発泡性であるので洗浄装置での操作性に悪影響を及ぼす恐れがある。

また、非イオン系界面活性剤は、洗浄性能が高く、低発泡性ではあるが、曇点は一般的に低い。従って、高い洗浄効果を期待し、洗浄液の温度を高くして洗浄を行うと、この界面活性剤が洗浄液中に油滴状として現れ、基板上に残留するという問題がある。

発明の開示

本発明者らは、上述した課題につき、界面活性剤を使用する半導体デバイス用基板洗浄液について鋭意検討した。特に、洗浄液に使用する界面活性剤、とりわけ非イオン系界面活性剤であるエチレンオキサイド型界面活性剤に着目した。

エチレンオキサイド型界面活性剤は、炭化水素基とポリオキシエチレン基を同一分子構造内に有するものである。本発明者らは、この様な構造のエチレンオキサイド型界面活性剤に於いて、炭化水素基に含まれる炭素数（ m ）とポリオキシエチレン基中のオキシエチレン基の数（ n ）との比率（ m/n ）が1～1.5、炭素数（ m ）が9以上、ポリオキシエチレン基中のオキシエチレン基数（ n ）が7以上の条件を満たす特定範囲内の界面活性剤に着目した。

この特定範囲内のエチレンオキサイド型界面活性剤の多くは、室温、大気圧の条件下に於いて、固体であり且つ水への溶解度が低い。故に、この様なエチレンオキサイド型界面活性剤は、工業的生産工程に於いて取り扱い性が低く、使用が避けられていた。しかし、この様な、特定範囲内のエチレンオキサイド型界面活性剤を加熱溶解させ、水に溶解させて調製した、アルカリ又は有機酸を含有する半導体デバイス用基板洗浄液は、意外にも、実質的に過酸化水素を含有せずとも、良好な洗浄性能を示した。とりわけ、一般的な汚染洗浄効果からは予測できない、微小粒子汚染に対する洗浄性（粒径0.1 μm オーダーの

パーティクル除去性)に優れていた。しかも、上記の半導体デバイス用基板洗浄液は、疎水性のために水性洗浄液をはじき易く、パーティクル除去性が低い低誘電率膜表面へも、十分な濡れ性を示し、優れた洗浄効果を奏した。本発明者らは、これらのことを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の要旨は、少なくとも、以下の成分(A)、(B)及び(C)を含有することを特徴とする半導体デバイス用基板の洗浄液および当該洗浄液を使用する洗浄方法に存する。

成分(A)：置換基(フェニル基を除く)を有していてもよい炭化水素基とポリオキシエチレン基とを有し、炭化水素基中の炭素数(m)とポリオキシエチレン基中のオキシエチレン基数(n)の比率(m/n)が1~1.5であり、炭素数(m)が9以上、オキシエチレン基数(n)が7以上であるエチレンオキサイド型界面活性剤。

成分(B)：水

成分(C)：アルカリ又は有機酸

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の洗浄液は、少なくとも、成分(A)として特定の界面活性剤、成分(B)として水、成分(C)としてアルカリ又は有機酸を含有する。

本発明に於いて、成分(A)として使用する界面活性剤は、置換基(フェニル基を除く)を有していてもよい炭化水素基とポリオキシエチレン基とを有し、炭化水素基中の炭素数(m)とポリオキシエチレン基中のオキシエチレン基数(n)の比率(m/n)が1~1.5であり、炭素数(m)が9以上、オキシエチレン基数(n)が7以上であるエチレンオキサイド型界面活性剤である。

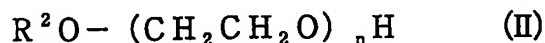
上記の比率(m/n)が1未満の場合は、液中におけるパーティクル除去能力やシリコンの腐食抑制が不十分となる。また、オキシエチレン鎖長増による水への溶解性の低下、廃液処理の負荷も増加する。一方、1.5を超える場合は、アルカリ液中で洗浄時にO/W型のエマルジョンを形成し、界面活性剤が細かい油滴となって析出して白濁してしまい、洗浄性能の低下や油滴の残留な

どの問題を引き起こす。比率 (m/n) は、好ましくは1～1.4である。

上記の炭素数 (m) が9未満の場合は、(m/n) 比が前記最適範囲内であってもパーティクル除去性が低下する。また、(m) が大きすぎる場合は、水への溶解性の低下や廃液処理の負荷も増加するので好ましくない。従って、炭素数 (m) は、好ましくは9～16、更に好ましくは10～14である。ただし、成分 (A) を構成する炭化水素基が、置換基として炭化水素基を有する際には、主鎖となる炭化水素基と、置換基である炭化水素基における炭素数の合計数を m とする。

また、上記の (n) が7未満の場合は、(m/n) 比が前記最適範囲内であってもパーティクル除去性が低下する。(n) が大きすぎる場合は、廃液処理の負荷が大きくなり、また、界面活性剤が洗浄液中で分解し易くなる。従って、(n) は、好ましくは7～16、更に好ましくは7～14である。

本発明で規定する上記のエチレンオキサイド型界面活性剤を使用することにより、洗浄液の濡れ性とパーティクルの除去性の両方が良くなる。上記のエチレンオキサイド型界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩などが挙げられる。特に、パーティクル汚染の除去性や再付着防止能などの観点から、下記一般式 (II) で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましい。



(但し、 R^2 は、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、ハロゲンにて置換されていてもよいアルキル基を示し、アルキル基に含まれる炭素数 (m) は9以上であり、(n) は7以上の数を表す。)

上記のポリオキシエチレンアルキルエーテルの具体例としては、ポリオキシエチレン ($n=8$) ノニルエーテル、ポリオキシエチレン ($n=9$) デシルエー

テル、ポリオキシエチレン ($n=11$) ウンデシルエーテル、ポリオキシエチレン ($n=10$) ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン ($n=11$) ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン ($n=10$) トリデシルエーテル、ポリオキシエチレン ($n=12$) トリデシルエーテル、ポリオキシエチレン ($n=11$) テトラデシルエーテル、ポリオキシエチレン ($n=13$) テトラデシルエーテル、ポリオキシエチレン ($n=12$) ペンタデシルエーテル、ポリオキシエチレン ($n=14$) ペンタデシルエーテル、ポリオキシエチレン ($n=12$) セチルエーテル、ポリオキシエチレン ($n=15$) セチルエーテル、ポリオキシエチレン ($n=18$) オレイルエーテル等が挙げられる。なお、上記の n における数値は前記の一般式 (II) における n を表す。

本発明に於いては、本発明の範囲内であれば (m) 及び (n) の異なる複数のエチレンオキサイド型界面活性剤を任意の割合で併用してもよい。更に複数の界面活性剤を併用する際、全界面活性剤の (m/n) の平均値が $1 \sim 1.5$ 、(m) の平均値が 9 以上、(n) の平均値が 7 以上の条件を満たせば、各々個別の界面活性剤に於いて (m/n) が 1.0 未満または 1.5 を超えていても、また、(m) が 9 未満、(n) が 7 未満であってもよい。

洗浄液中における成分 (A) の含有量は、通常 $0.0001 \sim 1$ 重量%、好ましくは $0.0003 \sim 0.5$ 重量%、更に好ましくは $0.001 \sim 0.1$ 重量%、特に好ましくは $0.001 \sim 0.05$ 重量%である。成分 (A) の濃度が低すぎる場合は、パーティクル汚染除去性能が十分でなく、一方、成分 (A) の濃度が高すぎる場合は、パーティクル汚染の除去性能に変化がなく、泡立ちが顕著となり洗浄工程に不向きとなったり、また、廃液を生分解処理する場合の負荷が増大する場合がある。

成分 (A) は、通常販売されている形態に於いて $1 \sim$ 数千 ppm 程度の Na、K、Fe 等の金属不純物が含有している場合がある。斯かる場合は、成分 (A) が金属汚染源となる。そのため、成分 (A) として使用する界面活性剤は、精製して使用するのが好ましい。そして、金属不純物各々の含有量は、通常 10

ppm以下、好ましくは1 ppm以下、更に好ましくは0.1 ppm以下とされる。精製方法としては、例えば、界面活性剤を水で溶解した後、イオン交換樹脂に通液し、樹脂に金属不純物を捕捉させる方法が好適である。

上記の様に精製された成分(A)を使用することで、金属不純物含有量が極めて低減された洗浄液を得ることが出来る。本発明の洗浄液としては、洗浄液中の金属不純物のうち、少なくとも、Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cu、Pb、Znの各々の含有量が、20 ppb以下、中でも5 ppb以下、特に0.1 ppb以下であることが好ましい。

なお、本発明に於いては、本発明の効果を損ねない範囲で成分(A)以外の界面活性剤を使用してもよい。成分(A)以外の界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤およびノニオン系界面活性剤の何れでもよい。中でも、アニオン系界面活性剤やノニオン系界面活性剤を使用することが好ましく、具体的には、例えば、アニオン系界面活性剤としては、炭素数8~12のアルキルベンゼンスルホン酸およびその塩、炭素数8~12のアルキルメチルタウリン酸およびその塩、炭素数8~12のアルキル硫酸エステル及びその塩などが挙げられる。ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンのみからなる界面活性剤などが挙げられる。

本発明に於いては、成分(B)として水を使用する。高洗浄な基板表面を得たい場合は、通常、脱イオン水、好ましくは超純水が使用される。また、水の電気分解によって得られる電解イオン水、水に水素ガスを溶存させた水素水などを使用することも出来る。

本発明に於いては、成分(C)としてアルカリ又は有機酸を使用する。すなわち、本発明の洗浄液はアルカリ性洗浄液または酸性洗浄液とされる。

本発明で使用されるアルカリの種類は、特に限定されないが、代表的なアルカリとしては、水酸化アンモニウム(アンモニア水溶液)と有機アルカリが挙げられる。有機アルカリとしては、水酸化第4級アンモニウム、アミン、アミノアルコール等のアミン類が挙げられる。水酸化第4級アンモニウムとしては、

水酸基、アルコキシ基、ハロゲンにて置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のヒドロキシアルキル基を有するものが好ましく、これらの置換基は全て同一でも異なってもよい。

上記の様なアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数1～4の低級アルキル基が挙げられ、ヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基などの炭素数1～4の低級ヒドロキシアルキル基が挙げられる。

上記の置換基を有する水酸化第4級アンモニウムの具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル (ヒドロキシエチル) アンモニウムヒドロキシド (通称：コリン)、トリエチル (ヒドロキシエチル) アンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。一方、アミン類としては、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、トリメタノールアミン等が挙げられる。

上述のアルカリの中では、洗浄効果、金属残留が少ないこと、経済性、洗浄液の安定性などの理由から、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、トリメチル (ヒドロキシエチル) アンモニウムヒドロキシド (通称：コリン) が好ましい。これらのアルカリは、単独で使用してもよいし、2種以上を任意の割合で使用してもよい。

洗浄液中のアルカリの濃度は、適宜選択すればよいが、洗浄液のpHが9以上のアルカリ性となる濃度であることが好ましい。アルカリ濃度が低すぎてpHが高くない場合は、本発明の目的である汚染除去効果が得られない場合がある。一方、pHが高すぎる場合は、pHを高めたことによる効果が得られずに経済的に不利であるばかりか、基板表面がエッチングにより損傷する危険性が増すので好ましくない。従って、アルカリ性洗浄液のpHは、好ましくは9～13、更に好ましくは10～12.5、特に好ましくは10.5～12である。

本発明で使用する有機酸の種類は、特に限定されないが、有機カルボン酸

または有機スルホン酸が好ましい。有機カルボン酸の代表的なものとしては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、エチルメチル酢酸、トリメチル酢酸、蓚酸、コハク酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などが挙げられる。これらの中では、酢酸、プロピオン酸、蓚酸、コハク酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸の群から選択される1種または2種以上が好ましく、酢酸、蓚酸、クエン酸の群から選択される1種または2種以上が更に好ましい。酢酸は、半導体基板のエッチャント材料などに使用されており、蒸留操作により高純度で金属不純物の少ない物が安価で入手が可能であり、水分蒸発による粉体の発生も起こらない点で最も好ましい。

有機スルホン酸の代表的なものとしては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、*n*-プロパンスルホン酸、*i*-プロパンスルホン酸、*n*-ブタンスルホン酸、フェニルスルホン酸などが挙げられる。これらの中では、メタンスルホン酸および／またはエタンスルホン酸が好ましく、メタンスルホン酸が特に好ましい。上記の有機酸は、単独で使用してもよいし、2種以上を任意の割合で使用してもよい。

洗浄液中の有機酸の濃度は、適宜選択すればよいが、酸性洗浄液のpHが1～5となる濃度であることが好ましい。有機酸の濃度が低すぎてpHが充分低くない場合は、本発明の目的である汚染の除去や付着防止効果が得られない場合がある。一方、濃度が高すぎる場合は、pHを低下させたことによる効果が得られずに経済的に不利で有るばかりか、基板表面の腐食の原因にもなり得るので好ましくない。酸性洗浄液のpHは好ましくは2～3である。

本発明の洗浄液に於いては、錯化剤を含有させると基板表面の金属汚染を更に低減した極めて高度に清浄化された表面が得られるので好ましい。錯化剤としては、従来公知の任意のものを使用できる。錯化剤の種類は、基板表面の汚染レベル、金属の種類、基板表面に要求される清浄度レベル、錯化剤コスト、化学的安定性などから総合的に判断して選択すればよく、例えば、以下の(1)～(4)にて示すものが挙げられる。

(1) ドナー原子である窒素とカルボキシル基および／またはホスホン酸基を有する化合物：

例えば、グリシン等のアミノ酸類；イミノ2酢酸、ニトリロ3酢酸、エチレンジアミン4酢酸 [EDTA]、トランス-1, 2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸 [CyDTA]、ジエチレントリアミン5酢酸 [DTPA]、トリエチレントトラミン6酢酸 [TTHA] 等の含窒素カルボン酸類；エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）[EDTPO]、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）[NTPO]、プロピレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）[PD TMP] 等の含窒素ホスホン酸類などが挙げられる。

(2) 芳香族炭化水素環を有し且つ芳香族炭化水素環を構成する炭素原子に直接結合したOH基および／またはO基を2つ以上有する化合物：

例えば、カテコール、レゾルシノール、タイロン等のフェノール類、その誘導体などが挙げられる。

(3) 上記(1)及び(2)の構造を併せ持った化合物：

(3-1) エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA] 及びその誘導体：

例えば、エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA]、エチレンジアミン-N, N'-ビス〔(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)酢酸〕[EDDHMA]、エチレンジアミン-N, N'-ビス〔(2-ヒドロキシ-5-クロルフェニル)酢酸〕[EDDHCA]、エチレンジアミン-N, N'-ビス〔(2-ヒドロキシ-5-スルホフェニル)酢酸〕[EDDHSA] 等の芳香族含窒素カルボン酸類；エチレンジアミン-N, N'-ビス〔(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ホスホン酸〕、エチレンジアミン-N, N'-ビス〔(2-ヒドロキシ-5-ホスホフェニル)ホスホン酸〕等の芳香族含窒素ホスホン酸類が挙げられる。

(3-2) N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-2酢酸 [HBED] 及びその誘導体：

例えば、N, N' -ビス (2-ヒドロキシベンジル) エチレンジアミン-N, N' -2 酢酸 [HBED]、N, N' -ビス (2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) エチレンジアミン-N, N' -2 酢酸 [HMBED]、N, N' -ビス (2-ヒドロキシ-5-クロルベンジル) エチレンジアミン-N, N' -2 酢酸などが挙げられる。

(4) その他：

例えば、エチレンジアミン、8-キノリノール、o-フェナントロリン等のアミン類；ギ酸、酢酸、シュウ酸、酒石酸などのカルボン酸類；フッ化水素酸、塩酸、臭化水素、ヨウ化水素などのハロゲン化水素、それらの塩；リン酸、縮合リン酸などのオキソ酸類、それらの塩などが挙げられる。

上記の錯化剤は、酸の形態のものを使用してもよいし、アンモニウム塩などの塩の形態のものを使用してもよい。

上述した錯化剤の中でも、洗浄効果、化学的安定性などの理由から、エチレンジアミン 4 酢酸 [EDTA]、ジエチレントリアミン 5 酢酸 [DTPA] 等の含窒素カルボン酸類；エチレンジアミンテトラキス (メチレンホスホン酸) [EDTPO]、プロピレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸) [PDTMP] 等の含窒素ホスホン酸類；エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA] 及びその誘導体；N, N' -ビス (2-ヒドロキシベンジル) エチレンジアミン-N, N' -2 酢酸 [HBED] が好ましい。

中でも洗浄効果の観点からエチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA]、エチレンジアミン-N, N' -ビス [(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) 酢酸] [EDDHMA]、ジエチレントリアミン 5 酢酸 [DTPA]、エチレンジアミン 4 酢酸 [EDTA]、プロピレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸) [PDTMP] が好ましい。上記の錯化剤は、単独で使用してもよいし、2 種以上を任意の割合で使用してもよい。

洗浄液中の錯化剤の濃度は、汚染金属不純物の種類と量、基板表面に要求される清浄度レベルによって任意に選択すればよいが、通常 1 ~ 10000 pp

m、好ましくは5～1000ppm、更に好ましくは10～200ppmである。錯化剤の濃度が低すぎる場合は、錯化剤による汚染除去や付着防止効果が得られず、高すぎる場合は、濃度増加に見合う効果が得られずに経済的に不利であるばかりか、基板表面に錯化剤が付着し、表面処理後に残留する危険性が増す。

なお、錯化剤は、通常販売されている試薬に於いて1～数千ppm程度のFe、Al、Zn等の金属不純物を含有しているので、本発明で使用する錯化剤が金属汚染源となる場合が考えられる。これらの金属は、初期には錯化剤と安定な錯体を形成して存在しているが、表面洗浄液として長時間使用しているうちに錯化剤が分解してくると、遊離し、基板表面に付着する。そのため、本発明で使用する錯化剤は、予め、精製して使用するのが好ましい。そして、含まれる金属不純物各々の含有量は、通常5ppm以下、好ましくは1ppm以下、更に好ましくは0.1ppm以下とされる。精製方法としては、例えば、酸性またはアルカリ性溶液に錯化剤を溶解した後、不溶性不純物をろ過分離して取り除き、再び中和して結晶を析出させ、当該結晶を液と分離する方法が好適である。

また、本発明の洗浄液は、その性能を損なわない範囲に於いて、その他の成分を任意の割合で含有していてもよい。他の成分としては、含硫黄有機化合物（2-メルカプトチアゾリン、2-メルカプトイミダゾリン、2-メルカプトエタノール、チオグリセロール等）、含窒素有機化合物（ベンゾトリアゾール、アルキルベンゾトリアゾール、テトラゾール、3-アミノトリアゾール、N(R)₃（Rは炭素数1～4のアルキル基）、N(ROH)₃（Rは炭素数1～4のアルキル基）、ウレア、チオウレア等）、水溶性ポリマー（ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等）、アルキルアルコール系化合物（ROH（Rは炭素数1～4のアルキル基）等の防食剤、硫酸、塩酸などの酸、ヒドラジン等の還元剤、水素、アルゴン、窒素などの溶存ガス、フッ酸、フッ化アンモニウム、BHF等のドライエッチング後に強固に付着したポリマー等の

除去効果が期待できるエッチング促進剤などが挙げられる。

そして、本発明の洗浄液に含有させる他の成分として過酸化水素、オゾン、酸素などの酸化剤も挙げられる。半導体デバイス用基板の洗浄工程に於いて、酸化膜のないシリコン（ベアシリコン）基板表面を洗浄する際には、酸化剤の配合により、基板表面へのエッチングによる表面荒れを抑えることが出来るので好ましい。本発明のアルカリ性洗浄液に過酸化水素を含有させる場合には、洗浄液中の過酸化水素濃度は、通常0.01～5重量%、好ましくは0.1～1重量%とされる。

ところで、洗浄する基板の表面には、過酸化水素と反応して溶解する金属材料からなる半導体デバイスの配線やデバイス素子電極が露出している場合がある。このような金属材料としては、例えば、CuやWなどの遷移金属または遷移金属化合物が挙げられる。この際、洗浄に使用する洗浄液は、実質的に過酸化水素を含有しないことが好ましい。本発明の洗浄液は、従来のAPM洗浄液とは異なり、過酸化水素を実質的に含有しなくても、このような金属材料に悪影響を及ぼすことなく、十分な洗浄性能を示す。

なお、本発明の洗浄液に於いて、「実質的に過酸化水素を含有しない」とは、洗浄する基板上の材料、例えばCuやW等の配線材料や電極材料、及び低誘電率膜に対し、過酸化水素による腐食や変質などの悪影響を生じさせないことを意味する。つまり、これらの材料が、半導体デバイスとした際に、配線や電極などとして十分に機能することを意味する。そのためには、本発明の洗浄液に過酸化水素が含まれない様にし、含有されたとしてもその含有量を少なく抑えるほど好ましい。その含有量は、例えば、10ppm以下、好ましくは1ppm、更に好ましくは10ppb以下とされる。

本発明の洗浄液は、金属汚染やパーティクル汚染が問題となる半導体、ガラス、金属、セラミックス、樹脂、磁性体、超伝導体などの基板表面の洗浄に使用される。特に高洗浄な基板表面が要求される、半導体素子、ディスプレイデバイス用などの半導体デバイス用基板を製造する工程における、半導体デバイ

ス用基板表面の洗浄に好適に使用される。これらの基板の表面には、配線、電極などが存在していてもよい。配線や電極の材料としては、Si、Ge、GaAs等の半導体材料；SiO₂、窒化シリコン、ガラス、低誘電率材料、酸化アルミニウム、遷移金属酸化物（酸化チタン、酸化タンタル、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム等）、(Ba、Sr)TiO₃ (BST)、ポリイミド、有機熱硬化性樹脂などの絶縁材料；W、Cu、Al等の金属またはこれらの合金、シリサイド、窒化物などが挙げられる。低誘電率材料とは、比誘電率が3.5以下である材料の総称である。因に、SiO₂の比誘電率は3.8～3.9である。

特に、本発明の洗浄液は、表面に遷移金属または遷移金属化合物を有する半導体デバイス用基板の洗浄に好適に使用される。遷移金属としては、W、Cu、Ti、Cr、Co、Zr、Hf、Mo、Ru、Au、Pt、Ag等が挙げられ、遷移金属化合物としては、これらの遷移金属のチッ化物、酸化物、シリサイド等が挙げられる。これらの中では、W及び／又はCuが好ましい。

表面にタングステンを有する基板の洗浄を行う工程としては、タングステンをゲート電極材料として使用した場合の、ゲート電極とシリコン等を有する基板表面の洗浄が挙げられる。具体的には、半導体デバイスにタングステン膜を形成した後の洗浄工程、特に、タングステン膜をドライエッチングした後の洗浄工程、その後にシリコン露出部にイオン注入した後の洗浄工程が挙げられる。

本発明の洗浄液を使用すれば、超音波照射やブラシスクラブを行わなくても、パーティクルや金属の除去を行なうことが出来る。従って、本発明の洗浄液は、超音波洗浄やブラシスクラブを行うと壊れてしまう恐れが大きい、極微細な（例えば、ゲート電極の幅が0.15 μm程度の）ゲート電極をタングステんで形成した場合の、ゲート電極および基板表面の洗浄に好適である。

表面にCuを有する基板の洗浄を行う工程としては、Cuを配線材料として使用した場合の、Cu配線と層間絶縁膜などを有する基板表面の洗浄が挙げられる。具体的には、半導体デバイスにCu膜を形成した後の洗浄工程、特にC

u膜に対してCMP (Chemical Mechanical Polishing) を行った後の洗浄工程、配線上の層間絶縁膜にドライエッチングによりホールを開けた後の洗浄工程が挙げられる。

また、本発明の洗浄液は、表面に層間絶縁膜材料となる低誘電率材料を有する半導体デバイス用基板の洗浄にも好適に使用される。低誘電率材料としては、有機ポリマー材料、無機ポリマー (シロキサン系) 材料、多孔質 (ポーラス) 材料と、大きく3つに分けられる。有機ポリマー材料としては、Polyimide、B C B (Benzocyclobutene)、Flare (Honeywell社)、SiLK (Dow Chemical) 等が挙げられ、無機ポリマー材料としては、F S G (Fluorinated silicate glass)、BLACK DIAMOND (Applied Materials)、Aurora (日本ASM) 等が挙げられる。

本発明の洗浄液は、上述の様に、基板表面に於ける電極や配線材料の有無に拘わらず、半導体デバイス用基板の表面洗浄に好適に使用される。その中でも、本発明の洗浄液は、基板表面に於ける水の接触角が 60° 以上の疎水性を示す半導体デバイス用基板の洗浄に好適に使用される。

本発明の洗浄液の調製方法は、従来公知の方法によればよい。洗浄液の構成成分 (例えば、界面活性剤、水酸化アンモニウム、水、必要に応じて錯化剤など、他の成分) のうち、何れか2成分または3成分以上を予め配合し、その後に残りの成分を混合してもよいし、一度に全部を混合してもよい。

前述の様に、本発明の半導体デバイス用基板洗浄液は、今後の新材料、つまり過酸化水素などの薬液に対して耐性の低い金属材料が表面にある半導体デバイス用基板でも、これら新材料を実質的に腐食しないので、前工程および後工程の何れにも使用可能な、優れた洗浄効果を奏する洗浄液となる。

すなわち、本発明の他の要旨は、以下の条件 (a)、(b) 及び (c) を満たすことを特徴とする、少なくとも半導体素子電極または金属配線を表面に有する、半導体デバイス用基板洗浄液に存する。

(a) 実質的に半導体素子電極および金属配線を腐食しない。

(b) 汚染金属量が $1000 \sim 5000 (\times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2)$ であ

る基板を洗浄した場合に於いて、洗浄後の汚染金属量が $10 (\times 10^{10} \text{ a t o m s } / \text{ c m }^2)$ 以下である。

(c) 粒径 $0.1 \mu \text{ m}$ 以上のパーティクルを $8000 \sim 100000$ (個/ 0.03 m^2) 有する半径 r の略円形状基板表面を t (分) 間洗浄した場合に於いて、洗浄後、基板と中心を同じくする基板表面上の円周内でのパーティクル個数が、 $t = 0.5 \sim 1$ の際、円周半径 $0.6 r$ の円周内で $200/t$ 個以下、または、円周半径 $0.9 r$ の円周内では $800/t$ 個以下である。

なお、上記の (b) 及び (c) の規定は、本発明の洗浄液の特性を規定したものであり、本発明の洗浄液が使用される洗浄条件を規定したものではない。また、本発明の洗浄液に於いて、「実質的に半導体素子電極及び金属配線を腐食しない」とは、洗浄する基板上の半導体素子電極や金属配線、具体的には、例えば W や Cu 等の電極材料や配線材料に対して、腐食や変質などの悪影響を生じさせず、これらの材料が、半導体デバイスとした際に、電極や配線などとして十分に機能することを意味する。

上記の本発明の洗浄液に於いて、条件 (b) 及び (c) を満たすということは、金属汚染、パーティクル汚染、何れの汚染をも充分に除去することが可能であることを示す。

条件 (c) は、洗浄対象が略円板状基板の表面、つまり略円形状基板表面の際、短時間の洗浄であっても、基板表面の位置によらず、基板表面を高度に清浄化出来ることを意味する。つまり粒径 $0.1 \mu \text{ m}$ 以上のパーティクルを $8000 \sim 100000$ (個/ 0.03 m^2) 有する半径 r の略円形状基板表面を洗浄時間 $t : 0.5 \sim 1$ [分] として洗浄した後、基板と中心を同じくする基板表面上の比較的内周部である円周半径 $0.6 r$ の円周内では、残留するパーティクルを $200/t$ 個以下まで除去し、且つ、比較的外周部までも含む円周半径 $0.9 r$ の円周内に於いても、パーティクルを $800/t$ 個以下とし、基板表面を高度に清浄化できることを意味する。

また、上述した、本発明の半導体デバイス用基板洗浄液における、「洗浄し

た場合に於いて」とは、後述する様な洗浄方法によって、半導体デバイス用基板を洗浄液によって洗浄した場合であることを示す。洗浄方法は、通常、半導体デバイス用基板の洗浄時に採用されうる方法であれば特に限定されない。中でも、洗浄液の基板への接触方法は、基板上に洗浄液を流しながら基板を高速回転させるスピン式とし、洗浄液の液温度は室温～90℃の範囲とすることが安定した結果が得られるので好ましい。

更に、洗浄の際、物理力による洗浄方法、例えば洗浄ブラシを使用したスクラブ洗浄などの機械的洗浄や、基板に周波数0.5メガヘルツ以上の超音波を照射する超音波洗浄、そしてこれらを併用する洗浄方法などを採用することにより、より安定した洗浄結果が得られるので好ましい。

本発明の洗浄方法は、洗浄液を基板に直接接触させる方法で行われる。洗浄液の基板への接触方法には、洗浄槽に洗浄液を満たして基板を浸漬させるディップ式、ノズルから基板上に洗浄液を流しながら基板を高速回転させるスピン式、基板に液を噴霧して洗浄するスプレー式などが挙げられる。この様な洗浄を行うための装置としては、カセットに収容された複数枚の基板を同時に洗浄するバッチ式洗浄装置、1枚の基板をホルダーに装着して洗浄する枚葉式洗浄装置などがある。

洗浄時間は、バッチ式洗浄装置の場合、通常30秒から30分、好ましくは1～15分、枚葉式洗浄装置の場合、通常1秒から15分、好ましくは5秒から5分である。洗浄時間が短すぎる場合は洗浄効果が十分でなく、長すぎる場合は、洗浄効果の向上は小さく、スループットの低下を招く。本発明の洗浄液は、上記の何れの方法にも適用できるが、短時間でより効率的な汚染除去が出来る点から、スピン式やスプレー式の洗浄に好ましく使用される。そしては、洗浄時間の短縮、洗浄液使用量の削減が問題となっている枚葉式洗浄装置に適用するならば、これらの問題が解消されるので好ましい。

洗浄液の温度は、通常は室温とされるが、洗浄効果を向上させる目的で、40～70℃程度に加温することが好ましい。更に、表面にシリコンが露出して

いる基板を洗浄する場合は、シリコン表面に有機物汚染が残留し易いため、基板を温度300℃以上の加熱処理工程に供して熱分解させるか、または、オゾン水処理によって有機物を酸化分解処することが好ましい。

また、本発明の洗浄方法は、物理力による洗浄方法、例えば、洗浄ブラシを使用したスクラブ洗浄などの機械的洗浄や超音波洗浄と併用させることが好ましい。特に、超音波照射またはブラシスクラブを併用するならば、パーティクル汚染の除去性が更に向上し、洗浄時間の短縮にも繋がるので好ましい。特に、CMP後の洗浄で樹脂製ブラシを使用して洗浄するのが好ましい。

樹脂製ブラシの材質は、任意に選択し得るが、例えばPVA（ポリビニルアルコール）を使用するのが好ましい。また、基板に周波数0.5メガヘルツ以上の超音波を照射するならば、界面活性剤との相乗作用により、パーティクルの除去性が著しく向上するので好ましい。更に、本発明の洗浄方法の前および／または後に、水の電気分解によって得られる電解イオン水、または、水に水素ガスを溶存させた水素水による洗浄を組み合わせてもよい。

発明を実施するための最良の形態

次に、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

実施例1、2及び比較例1～3

（スクラブ式洗浄によるパーティクル汚染の洗浄性評価）

低誘電率膜（SiOC：炭素含有SiO₂）付きの8インチシリコン基板（半径rが4インチの円板状基板）を、SiO₂スラリー溶液に10分間浸漬した。浸漬後の基板を超純水で1分間水洗し、マルチスピンナー（（株）カイジョー製「KSSP-201」）でスピン乾燥させた。その後、レーザー表面検査装置（日立電子エンジニアリング社製「LS-5000」）により、基板表面に付着した微粒子数を測定し、0.2μm以上のSiO₂粒子が一定数量以上（ただし、上限は100000個）付着していることを確認した。

表1に示す洗浄液を使用し、上記のマルチスピナーにより、PVA製のブラシで上記の SiO_2 粒子付着基板をブラシスクラブ洗浄し、パーティクルを除去した。洗浄液による洗浄は室温で1分間行なった。その後、超純水で基板を1分間洗浄した後、スピン乾燥し、洗浄済基板を得た。結果を表1に示す。

表1

	洗浄剤成分										付着粒子数 0.2 μ m 以上： 個／ウエーハ	
	界面活性剤					アルカリ		錯化剤			洗浄前	洗浄後
	構造式	m	n	m/n	濃度 ppm	種類	濃度 ppm	種類	濃度 ppm			
実施例 1	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	50	TMAH	50	EDDHA	100	>8000	59	
実施例 2	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	50	TMAH	50	-	-		65	
比較例 1	-	-	-	-	-	TMAH	50	EDDHA	100		515	
比較例 2	$C_{12}H_{25}-ph-SO_3H$	-	-	-	40	TMAH	70	EDDHA	100		250	
比較例 3	超純水のみ										2355	

洗浄方法：スクラブ式洗浄（洗浄温度：室温，洗浄時間 t：1 分）

測定装置：日立電子エンジン社製「LS-5000」（エッジカット：40 mm）

洗浄前の基板表面上のパターテイル個数は 8000～100000 [個/0.03 m²] である。

洗浄後のパターテイル個数は基板と中心を同じくする半径 0.6 r の円内での個数である。

実施例 3 ～ 6 及び比較例 4 ～ 8

(スクラブ式洗浄によるパーティクル汚染の洗浄性評価)

先ず、実施例 1 と同様に SiO_2 粒子付着基板を作成した。次いで、表 2 に示す洗浄液を使用し、洗浄時間を 0.5 分間とした以外は、実施例 1 と同様に SiO_2 粒子付着基板を洗浄し、洗浄済基板を得た。結果を表 2 に示す。

表 2 中の濡れ性評価は次の方法で行った。すなわち、低誘電率膜 (SiOC : 炭素含有 SiO_2) 付きのテスト片 (2 cm 角) を表 2 に記載の各洗浄液に垂直に漬ける。0.5 分後、テスト片を垂直に引き出し、テスト片の全面積に対する洗浄液が付いた面積の割合で評価した。評価基準は、○ : 80 % 以上, △ : 50 % 以上 80 % 未満, × : 50 % 未満とした。

表2

	洗浄剤成分										濡れ性	付着粒子数 0.2 μ m 以上： 個/ウエーハ	
	界面活性剤					アルカリ		錯化剤					
	構造式	m	n	m/n	濃度 ppm	種類	濃度 ppm	種類	濃度 ppm				
												洗浄前	洗浄後
実施例 3	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$	12	9	1.3	50	TMAH	50	EDDHA	100	○	1321		
実施例 4	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	50	TMAH	50	EDDHA	100	○	1012		
実施例 5	$C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_{10}H$	13	10	1.3	50	TMAH	50	EDDHA	100	○	1123		
実施例 6	$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{13}H$	16	13	1.2	50	TMAH	50	EDDHA	100	○	1524		
比較例 4	$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_8H$	8	8	1.0	50	TMAH	50	EDDHA	100	×	4924		
比較例 5	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_7H$	12	7	1.7	50	TMAH	50	EDDHA	100	×	2061		
比較例 6	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{13}H$	12	13	0.9	50	TMAH	50	EDDHA	100	×	1712		
比較例 7	$C_{18}H_{33}O(C_2H_4O)_{20}H$	16	20	0.8	50	TMAH	50	EDDHA	100	○	1776		
比較例 8	$C_{18}H_{37}O(C_2H_4O)_{20}H$	18	20	0.9	50	TMAH	50	EDDHA	100	△	2926		

洗浄方法：スクラブ式洗浄（洗浄温度：室温，洗浄時間 t：0.5 分）

測定装置：日立電子エンジニアリング社製「LS-5000」（エッジカット：10 mm）

洗浄前の基板表面上のパターナル個数は 8000～10000 [個/0.03 m²] である。

洗浄後のパターナル個数は基板と中心を同じくする半径 0.9 r の円内での個数である。

実施例 7～10

(スクラブ式洗浄によるパーティクル汚染の洗浄性評価)

低誘電率膜 (SiOC :炭素含有 SiO_2) 付きの8インチシリコン基板(半径 r が4インチの円板状基板)を、0.5重量%フッ酸で1分間表面処理した後、 SiO_2 スラリー溶液に10分間浸漬した。浸漬後の基板を超純水で1分間水洗し、マルチスピンナー((株)カイジョー製「KSSP-201」)でスピン乾燥させた。その後、レーザー表面検査装置(日立電子エンジニアリング社製「LS-6600」)で基板表面に付着した微粒子数を測定し、 $0.11\mu\text{m}$ 以上の SiO_2 粒子が一定数量以上(ただし、上限は100000個)付着していることを確認した。

表3に示す洗浄液を使用し、前述のマルチスピンナーにより、PVA製のブラシで上記の SiO_2 粒子付着基板をブラシスクラブ洗浄し、パーティクルを除去した。洗浄液による洗浄は室温で0.5分間行なった。その後、超純水で基板を1分間洗浄した後、スピン乾燥して、洗浄済基板を得た。結果を表3に示す。

表 3

	洗浄剤成分										洗浄剤 pH	付着粒子数 0.11 μ m 以上： 個／ウエーハ	
	界面活性剤					アルカリ		酸		錯化剤			
	構造式	m	n	m/n	濃度 ppm	種類	濃度 ppm	種類	濃度 ppm	種類		濃度 ppm	
実施例 7	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	50	TMAH	75	-	-	EDDHA	100	>20000	838
実施例 8	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	200	TMAH	1000	-	-	EDDHA	100		792
実施例 9	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	50	-	-	酢酸	0.45	-	-		497
実施例 10	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	200	-	-	酢酸	0.45	-	-	2.5	813

洗浄方法：スクラブ式洗浄（洗浄温度：室温，洗浄時間 t：0.5 分）

測定装置：日立電子エンジニアリング社製「LS-6600」（エッジカット：1.0 mm）

洗浄前の基板表面上のパーテイクル個数は 20000 ~ 100000 [個/0.03 m²] である。

洗浄後のパーテイクル個数は基板と中心を同じくする半径 0.9 r の円内での個数である。

実施例 11、12 及び比較例 9

(スクラブ式洗浄によるパーティクル汚染の洗浄性評価)

先ず、実施例 1 と同様に SiO_2 粒子付着基板を作成した。次いで、表 4 に示す洗浄液を使用し、洗浄時間を 0.5 分間とした以外は、実施例 1 と同様に SiO_2 粒子付着基板を洗浄し、洗浄済基板を得た。結果を表 4 に示す。

表 4

	洗浄剤成分							付着粒子数 0.2 μ m 以上： 個／ウエーハ	
	界面活性剤					酸		洗浄前	洗浄後
	構造式	m	n	m/n	濃度 ppm	種類	濃度 wt%		
実施例 11	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	50	酢酸	2.25		248
実施例 12	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	50	クエン酸	10	>8000	290
比較例 9	アモールAS	-	-	-	10000	クエン酸	10		2455

アモールAS： β -ナフトリンスルホン酸ホルマリン縮合物

洗浄方法：スクラブ式洗浄（洗浄温度：室温，洗浄時間 t：0.5 分）

測定装置：日立電子エンジニアリング社製「LS-5000」（エッジカット：40 mm）

洗浄前の基板表面上のパターナル個数は8000～100000 [個/0.03 m²]である。

洗浄後のパターナル個数は基板と中心を同じくする半径0.6 rの円周内での個数である。

実施例 13 及び比較例 10

基板表面に厚さ約 100 nm の熱酸化膜の付いた 4 インチシリコン基板（半径 r が 2 インチの円板状基板）を大気中に 3 時間暴露し、気中浮遊物を付着させた。基板表面検査装置（日立電子エンジニアリング社製「LS-5000」）で測定した結果、基盤には粒径 0.2 μ m 以上のパーティクルが 1 万個以上（ただし、上限は 100000 個）付着していた。この基板を 50℃ に温度制御された表 3 に記載の各洗浄液に各 10 分間浸漬処理した後、10 分間純水による流水洗浄を行ない、スピンドライヤーにて乾燥した。洗浄処理後の基板上に残存するパーティクル数の測定結果を表 5 に示す。

比較例 11

実施例 13 に於いて、洗浄液として、29 重量% 水酸化アンモニウム水溶液、50 重量% 過酸化水素水、超純水を容量比 1 : 4 : 20 にて混合して調製した溶液（APM 洗浄液）を使用した以外は、実施例 13 と同様に行なって評価した。結果を表 5 に示す。

比較例 11 の洗浄液は、洗浄後の付着粒子数が比較的少ないが、洗浄液に過酸化水素を含むために、今後の新材料への適用が出来ず、将来的には使用不可能となる。

表 5

	洗浄剤成分							洗浄剤 pH		付着粒子数 0.2 μ m 以上： 個／ウエーハ	
	界面活性剤					アルカリ					
	構造式	m	n	m/n	濃度 ppm	種類	濃度 ppm				
実施例 13	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	25	NH_4OH	2800	11.3	>10000	洗浄前	洗浄後
比較例 10	-	-	-	-	-	NH_4OH	2800	11.3		756	
比較例 11	-	-	-	-	-	APM	6000	10.3		1866	1145

APM：29重量%アンモニア水、30重量%過酸化水素水および純水を容量比1：2：40で混合した溶液
 洗浄温度：50℃、洗浄時間t：10分（エッジカット：10mm）

実施例 14 及び比較例 12～14

自然酸化膜の付いた4インチシリコン基板（半径 r が2インチの円板状基板）を0.5重量% HF水溶液に5分間浸漬処理して表面酸化膜を除去した基板を得た。これをSilicon (IV) Nitride粒子（Johnson Matthey社製「Stk#12145」）0.02 g/Lが添加され且つ50℃に温度制御された表4に記載の各洗浄液に10分間浸漬処理した後、5分間純水による流水洗浄を行ない、スピンドライヤーにて乾燥した。基板表面検査装置（日立電子エンジニアリング社製「LS-5000」）により、洗浄処理後の基板上に残存する粒径0.2 μm 以上のパーティクルの数を測定した。結果を表6に示す。

表 6

	洗浄液成分							付着粒子数 0.2 μ m 以上： 個／ウエーハ 浸漬処理後	
	界面活性剤					アルカリ			洗浄液 pH
構造式	m	n	m/n	濃度 ppm	種類	濃度 ppm			
実施例 14	C ₁₂ H ₂₅ O(C ₂ H ₄ O) ₁₁ H	12	11	1.1	25	NH ₄ OH	2800	296	
比較例 12	アデカ L-44	-	-	-	25	NH ₄ OH	2800	3888	
比較例 13	ユニセーフ DC1100	-	-	-	25	NH ₄ OH	2800	3208	
比較例 14	-	-	-	-	-	NH ₄ OH	2800	>10000	

旭電化工業社製「アデカ L-44」：オキシエチレン及びオキシプロピレンのブロック共重合体，分子量 2200
日本油脂社製「ユニセーフ DC 1100」：オキシエチレン及びオキシプロピレンのブロック共重合体，分子量 1100
処理温度：50℃、処理時間 t：10 分（エッジカット：10 mm）

実施例 15、比較例 15、16

0.5重量% HF 水溶液に5分間浸漬処理することにより表面自然酸化膜を除去した4インチシリコン基板(半径 r が2インチの円板状基板)を用意した。これを各温度制御された表5に記載の洗浄液に所定時間浸漬処理した後、5分間純水による流水洗浄を行ない、スピンドライヤーにて乾燥した。基板乾燥後、直ちに原子間力顕微鏡(Digital Instruments社製Nano Scope IIIa)で基板表面のZ軸変位の標準偏差である R_{ms} (nm)を測定した。結果を表7に示す。

上記の基板の表面荒れについて目視による評価を行ない。次の結果を得た。すなわち、比較例15及び16の場合は、基板表面に直径約1~10mm程度の無数のクレーター状凹凸と基板表面全体に亘る干渉縞の様な表面荒れが観察されたが、実施例15の場合は観察されなかった。

表 7

	洗浄液成分							洗浄液 pH	処理温度 (℃)	処理時間 (分)	R m s (n m)
	界面活性剤				アルカリ						
構造式	m	n	m/n	濃度 ppm	種類	濃度 ppm					
実施例 15	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	25	NH_4OH	2800	11.3	50	10	0.281
比較例 15	-	-	-	-	-	NH_4OH	2800	11.3	40	10	4.328
比較例 16	-	-	-	-	-	NH_4OH	2800	11.3	50	10	3.074

処理温度：40℃又は50℃、処理時間 t：10分

実施例16～19及び比較例17～19

0.5重量% HF 水溶液に5分間浸漬処理することにより表面酸化膜を除去した膜厚約100 nmの多結晶ポリシリコンのテスト片を用意した。このテスト片を50℃に温度制御された表6に記載の各洗浄液に10分間浸漬処理した後、5分間純水による流水洗浄を行ない、窒素ブローにて乾燥した。多結晶ポリシリコンの膜厚は、光干渉式膜厚測定器（ナノメトリクス社製「ナノスペックル-6100」）で測定した。洗浄処理前後の膜厚測定よりエッチングレートを算出した。結果を表8に示す。

表 8

	洗浄液成分							洗浄液 pH	エッチングレート (nm/min)
	界面活性剤					アルカリ			
構造式	m	n	m/n	濃度 ppm	種類	濃度 ppm			
実施例 16	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	5	NH_4OH	2800	11.3	0.48
実施例 17	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	10	NH_4OH	2800	11.3	0.52
実施例 18	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	25	NH_4OH	2800	11.3	0.43
実施例 19	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	100	NH_4OH	2800	11.3	0.34
比較例 17	-	-	-	-	-	NH_4OH	2800	11.3	6.26
比較例 18	PEG 400	-	8.7	-	1000	NH_4OH	2800	11.3	2.69
比較例 19	ユニオックス M-400	1	8.4	0.1	1000	NH_4OH	2800	11.3	1.91

日本油脂社製「PEG 400」：オキシチレン縮合物，分子量 400
 日本油脂社製「ユニオックス M-400」：オキシチレン縮合物のモノメチルエーテル，分子量 400
 処理温度：50℃、処理時間 t：10分

実施例 20、参考例 1

0. 3重量%アンモニア水溶液に5分間浸漬処理することにより表面酸化膜を除去した膜厚約100 nmのタングステンのテスト片を用意した。このテスト片を、40℃に温度制御された表9に記載の各洗浄液に10分間浸漬処理した後、5分間純水による流水洗浄を行ない、窒素ブローにて乾燥した。タングステンの膜厚は、全反射蛍光X線（J e o l 社製「RIX-3000」）を使用し、反射強度からの換算により導出した。洗浄処理前後の膜厚測定よりエッチングレートを算出した。結果を表9に示す。

ここで、実施例20と参考例1とを比較して明らかな通り、本発明の洗浄液は、単なるアルカリ水溶液に対して、基板表面のエッチングレートを抑制し、半導体デバイス用基板洗浄液として優れていることが分かる。

比較例 20

実施例20に於いて、洗浄液として、比較例11と同様のAPM洗浄液を使用した以外は、実施例20と同様に行なって評価した。結果を表9に示す。

表 9

	洗浄液成分							洗浄液 pH	エッチングレート (nm/min)
	界面活性剤				アルカリ		濃度 ppm		
構造式	m	n	m/n	濃度 ppm	種類	濃度 ppm			
実施例 20	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$	12	11	1.1	25	NH_4OH	2800	11.3	0.071
参考例 1	-	-	-	-	-	NH_4OH	2800	11.3	0.080
比較例 20	-	-	-	-	-	A P M	6000	10.4	>10

APM: 29 重量% アンモニア水、30 重量% 過酸化水素水および純水を容量比 1 : 2 : 40 で混合した溶液
 処理温度: 40℃、処理時間 t: 10分

実施例 21、比較例 21

4 インチシリコン基板（半径 r が 2 インチの円板状基板）を、金属イオン（Fe、Cu）を含有した APM 洗浄液に浸漬した。この APM 洗浄液は、29 重量% アンモニア水、31 重量% 過酸化水素水および水を容量比 1 : 1 : 5 で混合し、これに金属含有量が Fe (20 ppb)、Cu (1 ppm) となる様に金属イオン含有水溶液を添加して調製した。浸漬後のシリコン基板を超純水で 10 分間水洗し、窒素ブローにより乾燥し、金属で汚染されたシリコン基板を得た。

このシリコン基板上の汚染金属（Fe、Cu）の分析は、汚染されたシリコン基板および洗浄後のシリコン基板共に、次の方法で行なった。すなわち、基板表面にある金属を、フッ酸 0.1 重量% と過酸化水素 1 重量% を含む水溶液で基板を処理することによって回収し、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）で金属量を測定し、基板表面での金属濃度（atoms/cm²）に換算する。

金属で汚染された上記のシリコン基板の洗浄を、表 10 に示す洗浄液を使用し、洗浄液温度 60℃、洗浄時間 10 分とし、ディップ式洗浄法により行った。汚染されたシリコン基板の分析結果および洗浄済シリコン基板表面の残留金属（Fe、Cu）を表 10 に示す。

表 1 0

	洗浄剤成分										金属除去性 濃度 (×10 ¹⁰ atoms/cm ²)	
	界面活性剤					アルカリ		錯化剤				
	構造式	m	n	m/n	濃度 ppm	種類	濃度 ppm	種類	濃度 ppm	Fe	Cu	
実施例 21	C ₁₂ H ₂₅ O(C ₂ H ₄ O) ₁₁ H	12	11	1.1	50	TMAH	50	EDDHA	100	5.2	<1	
比較例 21	-	-	-	-	-	TMAH	50	-	-	682	139	
洗浄前 (金属で汚染されたシリコンウェーハ)											1000～3000	3000～5000

洗浄方法：アイプ式洗浄
洗浄温度：60℃，洗浄時間 t：10分

以上の結果から、本発明の洗浄液は、疎水性である低誘電率膜に付着した微粒子（パーティクル）の除去性に優れていることが明らかである。また、水酸化アンモニウム溶液やAPM溶液による従来の洗浄方法に比し、気中浮遊物由来のパーティクル付着物に対しても、より優れた除去性を有していることが判る。

同様に、系内に微粒子（パーティクル）等が混入しても、本発明の洗浄方法で除去することにより、基板への付着を抑制することが可能となる。更に、従来の洗浄方法と比較し、アルカリ性の洗浄液に於いてもシリコン表面のラフネス（表面あれ）を極めて小さく抑制することが可能であり、ポリシリコンやタングステンへのエッチングによる加工寸法変化などの副作用が殆ど無く、洗浄性とラフネス抑制および低エッチング性を両立することが可能となる。

そして、本発明の洗浄液は、過酸化水素などの薬液に対して耐性の低い材料が表面にある半導体デバイス用基板であっても、前工程および後工程の何れにも使用可能な、優れた洗浄効果を奏する洗浄液であることが明白である。

産業上の利用可能性

本発明の洗浄液によれば、シリコン等の半導体材料、窒化シリコン、酸化シリコン、ガラス、低誘電率材料などの絶縁材料、遷移金属または遷移金属化合物などを表面の一部あるいは全面に有する半導体デバイス用基板に於いて、基板表面に付着した微粒子（パーティクル）、有機汚染、金属汚染を洗浄により効果的に除去し、系内に微粒子などが混入した際にも付着抑制が可能である。特に、薬液をはじき易い疎水性の低誘電率材料の濡れ性を良くし、洗浄性に優れている。また、アルカリ性洗浄液に於いても、洗浄性に加え、シリコン表面のラフネス抑制および低エッチング性を両立することが可能であり、半導体デバイス、ディスプレイデバイス等の製造工程における汚染洗浄用などの表面処理方法として、工業的に非常に有用である。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも、以下の成分 (A)、(B) 及び (C) を含有することを特徴とする半導体デバイス用基板の洗浄液。

成分 (A) : 置換基 (フェニル基を除く) を有していてもよい炭化水素基とポリオキシエチレン基とを有し、炭化水素基中の炭素数 (m) とポリオキシエチレン基中のオキシエチレン基数 (n) の比率 (m/n) が 1 ~ 1.5 であり、炭素数 (m) が 9 以上、オキシエチレン基数 (n) が 7 以上であるエチレンオキサイド型界面活性剤。

成分 (B) : 水

成分 (C) : アルカリ又は有機酸

2. 成分 (A) における炭素数 (m) が 9 ~ 16 である 1 に記載の洗浄液。

3. 成分 (C) としてアルカリを含有し、pH が 9 以上である 1 に記載の洗浄液。

4. 成分 (C) が以下の一般式 (I) で表されるアルカリ化合物である 3 に記載の洗浄液。



(但し、 R^1 は水素原子、又は水酸基、アルコキシ基、ハロゲンにて置換されていてもよいアルキル基を示し、 R^1 は全て同一でも異なってもよい。)

5. 成分 (C) が水酸化アンモニウム若しくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基および/またはヒドロキシアルキル基を有する水酸化第 4 級アンモニウムである 4 に記載の洗浄液。

6. 成分 (C) として有機酸を含有し、pH が 1 ~ 5 である 1 に記載の洗浄液。

7. 成分 (C) が有機カルボン酸および/または有機スルホン酸である 6 に記載の洗浄液。

8. 有機カルボン酸が、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、コハク酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸から成る群より選ばれる少なくとも 1 種である 7 に

記載の洗浄液。

9. 有機スルホン酸が、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、*n*-プロパンスルホン酸、*i*-プロパンスルホン酸、*n*-ブタンスルホン酸から成る群より選ばれる少なくとも1種である7に記載の洗浄液。

10. 成分(A)の含有量が0.0001~1重量%である1に記載の洗浄液。

11. 成分(A)がポリオキシエチレンアルキルエーテル類である1に記載の洗浄液。

12. 更に錯化剤を含有する1に記載の洗浄液。

13. 実質的に過酸化水素を含有しない1に記載の洗浄液。

14. 1~13の何れかに記載の洗浄液を使用することを特徴とする半導体デバイス用基板の洗浄方法。

15. 周波数0.5メガヘルツ以上の超音波を照射しながら基板を洗浄する14に記載の洗浄方法。

16. 化学的機械研磨した後の半導体デバイス用基板をブラシ洗浄する14に記載の洗浄方法。

17. 洗浄液を40~70℃の温度に加温して使用する14に記載の洗浄方法。

18. 洗浄液で洗浄した後、更に温度300℃以上の加熱処理か又はオゾン水処理を行う14に記載の洗浄方法。

19. 表面に水の接触角が60°以上の絶縁膜を有する半導体デバイス用基板に適用する14に記載の洗浄方法。

20. 表面にシリコン、遷移金属または遷移金属化合物を有する半導体デバイス用基板に適用する14に記載の洗浄方法。

21. 以下の条件(a)、(b)及び(c)を満たすことを特徴とする、少なくとも半導体素子電極または金属配線を表面に有する、半導体デバイス用基板洗浄液。

(a) 実質的に半導体素子電極および金属配線を腐食しない。

(b) 汚染金属量が1000~5000 ($\times 10^{10}$ atoms/cm²) であ

る基板を洗浄した場合に於いて、洗浄後の汚染金属量が $10 (\times 10^{10} \text{ a t o m s } / \text{ c m}^2)$ 以下である。

(c) 粒径 $0.1 \mu \text{ m}$ 以上のパーティクルを $8000 \sim 100000$ (個/ 0.03 m^2) 有する半径 r の略円形状基板表面を t (分) 間洗浄した場合に於いて、洗浄後、基板と中心を同じくする基板表面上の円周内でのパーティクル個数が、 $t = 0.5 \sim 1$ の際、円周半径 $0.6 r$ の円周内で $200 / t$ 個以下、または、円周半径 $0.9 r$ の円周内では $800 / t$ 個以下である。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/304, B08B3/08, C11D1/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/304, B08B3/08, C11D1/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 64-14924 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 19 January, 1989 (19.01.89), Claims; page 3, upper right column, line 18 to lower left column, line 11 (Family: none)	1-20
A	JP 7-142436 A (Purex Co., Ltd.), 02 June, 1995 (02.06.95), Par. No. [0008] & DE 19511236 A1	1-20
A	JP 6-13364 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 21 January, 1994 (21.01.94), Claim 1 (Family: none)	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 April, 2003 (24.04.03)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2003 (13.05.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00714

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 21
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
The subject matter of claim 21 is defined only by the results to be attained.
The constitution of the invention is hence significantly unclear.
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/304 B08B3/08 C11D1/72

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/304 B08B3/08 C11D1/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 64-14924 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1989.01.19, 特許請求の 範囲, 第3頁右上欄第18行-左下欄第11行 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 7-142436 A (株式会社ピュアレックス) 1995.06.02, 【0008】 & DE 19511236 A1	1-20
A	JP 6-13364 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1994.01.21, 【請求項1】 (ファミリーなし)	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.04.03

国際調査報告の発送日

13.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

紀本 幸

3P

8815

電話番号 03-3581-1101 内線 3363

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 21 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
請求の範囲21は、達成すべき結果のみによって発明を定義するものであるため、発明の構成が著しく不明確である。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。